

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

21nov97 15:24:56  
Sub account: UNGR-1199

File 351:DERWENT WPI 1963-1997/UD=9745;UP=9742;UM=9740  
(c)1997 Derwent Info Ltd

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c)1997 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007391576

WPI Acc No: 88-025511/198804

Related WPI Acc No: 97-139915

XRAM Acc No: C88-011330

Prodn. of heat-expandable micro-capsules - by forming capsules of agent which expands below softening point of polymer contg. acrylonitrile gps. and crosslinking agent

Patent Assignee: MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK (MATI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 62286534	A	19871212	JP 86130602	A	19860604		198804 B
JP 93015499	B	19930301	JP 86130602	A	19860604	B01J-013/14	199312

Priority Applications (No Type Date): JP 86130602 A 19860604

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 62286534	A		5			
JP 93015499	B		4	Based on		JP 62286534

Abstract (Basic): JP 62286534 A

The process is characterised by forming the capsules of volatile expansive agent which can expand below the softening pt. of the polymer composed of monomer of acrylonitrile group in 80 wt.% or more, monomer of non-acrylonitrile group in 20 wt.% or less and crosslinking agent in 0.1 to 1 wt.%.

ADVANTAGE - The resistance to solvent and temp. is improved compared with the conventional heat-expandable thermo-expansive micro-capsules. The present micro-capsules expand above 140 deg. C. It can be used with polyvinyl chloride, unsatd. polyester, epoxy, urethane, rubber, etc.. The cannot be used together with the conventional heat-expandable micro-capsules.

Dwg. 0/0

Title Terms: PRODUCE; HEAT; EXPAND; MICRO; CAPSULE; FORMING; CAPSULE; AGENT

; EXPAND; BELOW; SOFTEN; POINT; POLYMER; CONTAIN; ACRYLONITRILE;  
GROUP;

CROSSLINK; AGENT

Derwent Class: A18; A28; A97; J04

International Patent Class (Main): B01J-013/14

International Patent Class (Additional): B01J-013/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A03; A04-B01E; A04-D03; A08-B04; A12-W05;  
J04-A06

Plasdoc Codes (KS): 0009 3003 0218 0229 0307 0377 0384 0496 0503 0759 0790  
1124 1130 1166 1173 1236 1282 3181 1294 2020 3222 2651 2666 2667 2847

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 03- 032 034 040 055 056 061 062 063 066 067 072 074 076 077 081  
128 129 13- 130 132 133 135 137 143 146 150 226 231 27& 28& 449 473  
50& 56& 575 592 593 604 607 608 62& 688 720

Derwent Registry Numbers: 0355-U; 0804-U; 0879-U

File 347:JAPIO OCT 1976-1997/JUN.(UPDATED 971105)  
(c) 1997 JPO & JAPIO

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 1997 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02369634

MANUFACTURE OF THERMAL EXPANSION MICROCAPSULE

PUB. NO.: 62-286534 [JP 62286534 A]

PUBLISHED: December 12, 1987 (19871212)

INVENTOR(s): YOKOMIZO TERUMASA

TANAKA KOSHI

NIINUMA KIKUO

APPLICANT(s): MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK [351262] (A Japanese Company  
or

Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 61-130602 [JP 86130602]

FILED: June 04, 1986 (19860604)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To increase heat resistance and solvent resistance by using a polymer containing specific part by weight of nitrile monomer, non-nitrile monomer and crosslinking agent and preparing a microcapsule volatile expanding agent.

CONSTITUTION: (a) 80wt% (hereinafter referred as %), preferably 85-97% of

nitrile monomer (Example: acrylonitrile and/or methacrylonitrile, or the like), (b) less than 20%, preferably 10-3% of non-nitrile monomer (Example: methyl methacrylate or the like), (c) 0.1-1%, preferably 0.2-0.5% of crosslinking agent (divinylbenzene or the like) and (d), if necessary, a polymerization initiator are blended together. To this compound, a volatile expanding agent to be gaseous in a temperature of less than softening point of the polymer to be formed is mixed, and the mixture is suspension polymerized in an aqueous medium containing emulsion dispersion auxiliary and the like to prepare microcapsules. Thermal expansion microcapsules are of superb heat resistance and solvent resistance.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-286534

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月12日

B 01 J 13/02

B-8317-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 熱膨張性マイクロカプセルの製造法

⑯ 特 願 昭61-130602

⑰ 出 願 昭61(1986)6月4日

⑱ 発 明 者 横 溝 輝 正 八尾市湍川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内  
⑲ 発 明 者 田 中 耕 嗣 八尾市湍川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内  
⑳ 発 明 者 新 沼 喜 久 夫 八尾市湍川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内  
㉑ 出 願 人 松本油脂製薬株式会社 八尾市湍川町2丁目1番3号  
㉒ 代 理 人 弁理士 青 山 茂 外2名

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

熱膨張性マイクロカプセルの製造法

##### 2. 特許請求の範囲

1. ニトリル系モノマー80重量%以上、非ニトリル系モノマー20重量%以下および架橋剤0.1～1重量%含有する成分から得られるポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセルの製造法。

2. ニトリル系モノマーがアクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリルである第1項記載の製造法。

3. 非ニトリル系モノマーがメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、スチレンおよび酢酸ビニルから成る群から選択されるモノマーである第1項記載の製造法。

4. 架橋剤がジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチ

レングリコール、トリアクリルホルマールおよびトリメタクリル酸トリメチロールプロパンより成る群から選択される架橋剤である第1項記載の製造法。

5. ポリマーがニトリル系モノマー85～97重量%、非ニトリル系モノマー10～3重量%および架橋剤0.2～0.5重量%含有する成分から得られるポリマーである第1項記載の製造法。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 産業上の利用分野

本発明は熱膨張性マイクロカプセル、特に耐熱性と耐溶剤性に優れた熱膨張性マイクロカプセルの製造法に関する。

###### 従来の技術

###### および

###### 発明が解決しようとする問題点

熱可塑性ポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化して熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法は既知である(例えば特公昭42-

26524号公報参照)。

しかしながら、従来の方法によつては耐熱性と耐腐蝕性に優れた熱膨張性マイクロカプセルを得ることはできなかった。本発明者らは先に、重合性不飽和結合を有するモノマーとしてアクリロニトリルを少なくとも15重量%用いるとマイクロカプセルの耐腐蝕性が向上することを究明したが(特公昭60-21770号公報参照;この場合、アクリロニトリルの好適な使用量は該公報、第2頁、第4欄、第19行~第22行に記載のように、高々70重量%程度であり、それ以上の使用量は本反応アクリロニトリルの増殖と相俟つて全く意図されていなかった)、十分に満足すべきものではなく、しかも耐熱性が劣る(約80~130℃で発泡膨張し、高温・長時間で発泡倍率が低下する。)という点で改良の余地が窺われていた。

本発明者は耐熱性と耐腐蝕性に優れた熱膨張性マイクロカプセルを得るべく鋭意検討を重ねた結果、マイクロカプセルの壁材のモノマー成分としてニトリル系モノマーを80重量%以上使用すること

によつて所期の目的が達成されることを究明し、本発明を完成した。

#### 問題点を解決するための手段

即ち本発明は、ニトリル系モノマー80重量%以上、非ニトリル系モノマー20重量%以下および架橋剤0.1~1重量%含有する成分から得られるポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセルの製造法に関する。

本発明に使用するニトリル系モノマーとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-クロルアクリロニトリル、α-エトキシアクリロニトリル、フアロニトリル、これらの任意の混合物等が例示されるが、アクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリルが特に好ましい。

ニトリル系モノマーの使用量は80重量%以上、特に85~97重量%であり、80重量%以下では本発明の所期の目的を達成することはできない。

非ニトリル系モノマーとしてはメタクリル酸エ

ステル、アクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、ビニルピリジン、α-メチルスチレン、フロロブレン、ネオプレン、これらの任意の混合物等が例示されるが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチルが特に好ましい。

非ニトリル系モノマーの使用量は20重量%以下、好ましくは10~30重量%である。

架橋剤としてはジビニルベンゼン、ジメタクリル酸ニチレン、グリコール、ジメタクリル酸トリエタレングリコール、トリアクリルホルマール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸1,3-ブチルグリコール、トリアリルイソシアネート等が例示されるが、トリアクリルホルマールやトリメタクリル酸トリメチロール等の三官能性架橋剤が特に好ましい。

架橋剤の使用量は0.1~1重量%、好ましくは0.2~0.5重量%である。

本発明に係るマイクロカプセルの壁材は上記

の成分にさらに所望により重合開始剤を通宜配合することによつて調製される。

好適な重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1-ブチルパーオキシド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルフレロニトリル)等が例示される。

マイクロカプセル内に包含される揮発性膨張剤は上記の配合成分から調製されるポリマーの軟化点(一般的には約120~150℃)以下の温度でガス状になる物質であり、例えばプロパン、プロピレン、ブタン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、メタンのハロゲン化物(塩化メチル、メチレンクロリド、 $CCl_3F$ 、 $CCl_2F_2$ 等)、テトラアルキルシラン(テトラメチルシラン、ジメチルエチルシラン等)等の低沸点液体、加熱により熱分解してガス状になるAIBN等の化合物が挙げられるが、

イソブタン、ノルマルブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、石油エーテル等の低沸点液体が特に好適である。

上記の壁材を用いて揮発性膨脹剤をマイクロカプセル化する方法は特に限定的ではなく、常法に従えばよいが、特に好適な方法は、例えば特公昭42-26524号公報に記載のようにして、重合性モノマーおよび架橋剤を揮発性膨脹剤および重合開始剤と混合し、該混合物を適宜の乳化分散助剤等を含む水性媒体中で懸濁重合させる方法である。

懸濁重合をおこなう水性媒体の配合処方も特に限定的ではないが、通常は無機添加剤、例えばシリカ、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等のほか有機添加剤、例えばジエタノールアミン-アジピン酸縮合物、ゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ジオクタルスルホサクシネート、ソルビタンエステル等を脱イオン水に適宜配合し、酸を用いて系のpHを

約3~4に調整する。

本発明方法によつて得られる熱膨脹性マイクロカプセルの粒径は通常約5~50ミクロン、特に約15~25ミクロンであり、また揮発性膨脹剤の包含量は約10~20重量%、特に約13~17重量%である。

以下、本発明を実施例によつて説明する。

#### 実施例1

次の配合処方によつて調製した油性混合物および水性混合物をホモミキサー（特殊機化工業株式会社製）を用いて加圧下（空室 $2\text{ kg/m}^2$ ）、10000rpmで60秒間攪拌混合した後、空室置換した加圧混合反応機（15ℓ）内へ仕込み、加圧下（ $2\text{ kg/m}^2$ ）、60℃で20時間反応させた。

#### 油性混合物

成 分	重量部
アクリロニトリル	2450
メタクリル酸メチル	400
トリアクリルホルマール	9

べた。結果を表-1に示す。

また、該マイクロカプセルの種々の加熱条件下における発泡倍率（空腔厚比）を調べ、結果を表-2に示す。

#### 実施例2

次の配合処方によつて油性混合物を調製する以外は実施例1と同様にして熱膨脹性マイクロカプセル（平均粒径約18.7ミクロン）を製造した。

成 分	重量部
アクリロニトリル	1900
メタクリロニトリル	900
メタクリル酸メチル	150
トリメタクリル酸トリメチロールプロパン	9
n-ペンタン	350
石油エーテル	200

得られたマイクロカプセルの耐腐蝕性および耐熱性をそれぞれ以下の表-1および表-2に示す。

#### 実施例3

次の配合処方によつて油性混合物を調製する以外は実施例1と同様にして熱膨脹性マイクロカ

n-ペンタン	550
アゾビスイソブチロニトリル	15

#### 水性混合物 (pH 3.2)

成 分	重量部
脱イオン水	6300
シリカ分散液（固形分20%） <sup>1)</sup>	1080
重クロム酸カリ（2.5%水溶液）	30
ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物 <sup>2)</sup> （50%水溶液）	40
塩化ナトリウム	2200
塩酸	1.5

1) 日産化学株式会社製コロイダルシリカ

2) 酸価100mg KOH/g

得られた反応生成物を遠心分離機を用いる遠心と水洗処理に繰り返し付してケーキ状物とし（水分3.2%）、これを一昼夜風乾して本発明による熱膨脹性マイクロカプセル（平均粒径約21.4ミクロン）を得た。

得られたマイクロカプセルの、各種の腐蝕剤中に40℃で10日間浸漬した後の熱膨脹性の良否を判定して、該マイクロカプセルの耐腐蝕性を調ら

特開昭62-286534 (4)

セル(平均粒径約2.3.2ミクロン)を製造した。

成 分	重量部
アクリロニトリル	1750
メタクリロニトリル	800
アクリル酸メチル	300
ジビニルベンゼン	10
n-ヘキサン	350
石油エーテル	200

得られたマイクロカプセルの耐溶剤性および耐熱性をそれぞれ以下の表-1および表-2に示す。

比較例1

油性混合物を次の配合処方によつて調製する以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル(平均粒径約2.0.5ミクロン)を製造した。

成 分	重量部
アクリロニトリル	900
塩化ビニリデン	2100
ジビニルベンゼン	15
インブタン	500

得られたマイクロカプセルの耐溶剤性および耐

熱性をそれぞれ以下の表-1および表-2に示す。

比較例2

油性混合物を次の配合処方によつて調製する以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル(平均粒径約2.4.7ミクロン)を製造した。

成 分	重量部
アクリロニトリル	1700
メタクリル酸メチル	1300
ジビニルベンゼン	15
イソペンタン	350
石油エーテル	200

得られたマイクロカプセルの耐溶剤性および耐熱性をそれぞれ以下の表-1および表-2に示す。

表-1

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
耐 溶 剤 性	ベンゼン	○	○	○	○	○
	メタノール	×	×	×	×	×
	1-P-A	○	○	○	○	○
	n-ヘキサン	○	○	○	○	○
	CHCl <sub>3</sub>	○	○	△	×	×
	ステレン	○	○	○	×	△
	DOP	○	○	○	△	△
	MEK	×	×	×	×	×
	酢酸エチル	○	○	△	×	×
溶媒の軟化温度 <sup>2)</sup>		140	150	135	80	120

- 1) 「○」、「△」および「×」はそれぞれ「ほとんど熱膨張性が変化しないもの」、「熱膨張性が低下するもの」および「熱膨張しなくなるもの」を示す。
- 2) 1分間の加熱で膨張し始める温度(℃)。

表-2

加熱温度 (℃)	加熱時間 (分)	実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
120	1	—	—	—	4.8	2.5
	2	—	—	—	5.3	3.0
	3	—	—	—	5.1	3.5
	4	—	—	—	5.5	3.5
140	1	1.1	1.0	1.5	6.7	6.5
	2	1.3	1.0	3.5	7.3	8.1
	3	1.3	1.0	4.0	6.9	7.9
	4	1.5	1.2	2.5	6.3	7.2
160	1	7.3	7.5	8.0	3.2	7.0
	2	8.3	8.5	7.9	2.1	4.8
	3	8.7	8.8	6.3	1.1	2.3
	4	6.5	8.3	3.1	1.0	1.6
180	1	7.8	8.8	5.7	—	4.1
	2	6.5	7.5	4.6	—	2.6
	3	5.7	6.3	3.1	—	2.1
	4	4.8	6.3	2.7	—	1.8



発 明 の 効 果

本発明方法によつて得られる熱膨張性マイクロカプセルは従来のこの種の製品に比べて耐熱性に優れ、140℃以下では発泡せず、しかも耐溶剤性にも優れているために、従来の製品では使用が困難であつた分野（例えばポリ塩化ビニル、塩ビゾル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ゴム、熱可塑性樹脂、溶剤型バインダーなどと混合し、加熱発泡することにより軽量化、クッション性付与、剛性向上、発泡インキとするなどの分野）でも利用することができる。

特許出願人 松本油脂株式会社

代理人 井理七 青山 藤枝か2名



Photosensitive pressure-sensitive copying paper and imaging apparatus  
N. Hotta. BROTHER INDUSTRIES, LTD.

The copying paper contains a mixture of microcapsules which are sensitive to lights of different wavelengths but form a common colour which prevents formation of images with variable contrast.  
Japan Kokai Tokkyo Koho 62 237,442 (1987)

#### Manufacture of microcapsules

S. Shioi, K. Shinko, M. Tajiri and A. Miyske. KANZAKI PAPER MFG. CO., LTD.

Catalase microcapsules with average diameter  $5\mu$  and having calcium alginate-calcium carbonate composite shells were prepared.

Japan Kokai Tokkyo Koho 62 222,429 (1987)

Polyurethane compositions for forming tough porous layers with high expansion ratio by dry processing  
M. Enomuro. SEIKO CHEMICAL CO., LTD.

Leather substitute suitable for making bags and shoes contain urethane prepolymers, hydrophobic micropowdered silicic acid-encompassed microencapsulated water and catalysts.  
Japan Kokai Tokkyo Koho 62 226,918 (1987)

Bath preparations containing pigments and perfumes in microcapsules

N. Hashimoto, Y. Murakoshi, I. Uchiyama and M. Tsunakawa. TSUNAKAWA JUNTENDO, INC.

A bath preparation contains microencapsulated colouring agents and perfumes.

Japan Kokai Tokkyo Koho 62 232,715 (1987)

#### Manufacture of heat-expandable microcapsules

T. Yokomizo, K. Tanaka and K. Niizuma. MATSUSHITA YUKIH-SEI KAKI CO., LTD.

Heat- and solvent-resistant heat-expandable microcapsules, useful in the formulation of plastics, inks, adhesives etc. were prepared.

Japan Kokai Tokkyo Koho 62 286,331 (1987)

Manufacture of microcapsules containing highly unsaturated fatty acid oil

T. Maruyama and Y. Yamamoto. ASHIJI MILK PRODUCTS CO., LTD.

Highly unsaturated oils e.g. fish oil containing hardened oils e.g. hydrogenated soybean oil were microencapsulated by emulsification with skin materials.

Japan Kokai Tokkyo Koho 63 33,736 (1988)

Microencapsulated hardener-containing adhesives

S. Tada. JIBOKA GIKEN KOGYO K.K.

Adhesives containing microencapsulated hardeners are applied through a nozzle with a capsule-crushing pin.

Japan Kokai Tokkyo Koho 63 30,383 (1988)

Releasable foaming adhesive sheets

T. Kuroda, N. Ohashi and N. Tanaka. NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

Adhesive sheets useful for preparing ceramic capacitors consist of a substrate with microencapsulated pressure-sensitive adhesive on one side and pressure-sensitive adhesive on the other.

Japan Kokai Tokkyo Koho 63 33,387 (1988)

## PCT

Solubilization of hydrophobic materials using lysophospholipid

C. P. S. Tilcock, P. R. Cullis, M. J. Hope and A. S. Jenoff. LIROSOME CO., INC.

Hydrophobic materials, especially bioactive materials for pharmaceutical use, are solubilized by coating with a film of lysophosphatidylethanolamine which is then hydrated at a pH of 8.5-14.0.

PCT International Application 87 04,347 (1987)

Covalently crosslinked semipermeable membranes for encapsulation

F. Lim and L. T. Hall III. LTL ASSOC.

Covalently bonded microcapsules were prepared from membranes produced by activating a polycarboxylic acid with a polyfunctional activating agent and condensing the product with a polyamine.

PCT International Application 87 04,367 (1987)

Purified  
C. C.  
The  
the  
PCT

UK

Prepa  
C. G.  
A meth  
layer  
UK P.

USA

Method  
them w  
D. A. E  
The an  
with lip  
US Pat.

Microe  
W. W. A  
Microe  
contain  
US Pat.

Sustaine  
contain  
A. Rotm.  
A tablet  
microcap  
e.g. ethyl  
US Pat.

Liquid-r  
N. P. Sw  
Pull-apar  
US Pat.

Composi  
G. E. Mc  
Microspha  
microspha  
US Pat.